

Please Click here to view the drawing

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020074791 A

(43)Date of publication of application: 04.10.2002

(21)Application number: 1020010014797

(22)Date of filing: 22.03.2001

(71)Applicant:

LUVANTIX CO., LTD.

(72)Inventor:

JANG, SE RI
MIN, GYEONG BEOM
OH, JEONG HYEON
OH, U JEONG
YOO, JI HUN

(51)Int. Cl.

C09D 175/06

(54) RESIN COMPOSITION FOR COATING OF OPTICAL FIBER RIBBON

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a resin composition for coating of optical fiber ribbon, which shows increased tensile and surface-sliding properties, and reduced contraction when cured, and reduced surface friction in lamination of ribbons, as well as minimized optical loss. CONSTITUTION: The resin composition for coating of optical fiber ribbon comprises (A) 50-80 wt% of photopolymerizable urethane acrylate oligomer, (B) 15-50 wt% of photopolymerizable monomer, (C) 3-15 wt% of photoinitiator, and (D) 0.1-5 wt% of at least one of silica type or wax type slipping agent and antifoaming agent. The photopolymerizable urethane acrylate oligomer(A) is produced from composition comprising (i) 5-30 wt% of polyol copolymer, (ii) 20-40 wt% of polyisocyanate, (iii) 20-35 wt% of acrylate alcohol, (iv) 0.01-1 wt% of urethane reactive catalyst, (v) 0.01-1 wt% of polymerization initiator, and (vi) 0.1-5 wt% of at least one additive selected from the group consisting of a slipping agent, an antifoaming agent and an antioxidant.

copyright KIPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20010322)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20030731)

Patent registration number (1004050040000)

Date of registration (20031029)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C09D 175/06

(45) 공고일자 2003년11월10일
(11) 등록번호 10-0405004
(24) 등록일자 2003년10월29일

| | | | |
|-----------|-----------------|-----------|---------------|
| (21) 출원번호 | 10-2001-0014797 | (65) 공개번호 | 특2002-0074791 |
| (22) 출원일자 | 2001년03월22일 | (43) 공개일자 | 2002년10월04일 |

(73) 특허권자 주식회사 루멘텍스
경기도 안산시 목내동 403-2

(72) 발명자 오정현
경기도안양시동안구관양동현대맨션6-104

오우정
경기도안산시본오3동1136-5스타맨션403호

민경범
서울특별시동대문구용두동신동아아파트5-1113

유지훈
경기도부천시원미구중4동금강마을410-1201

장새리
경기도안산시교잔동주공아파트614-202

(74) 대리인 위정호
장성구

심사관 : 김성수

(54) 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물

요약

본 발명은 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 광중합성 모노머, 광개시제, 및 슬립제와 소포제중 1종 이상을 포함하는 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물에 있어서, 상기 슬립제·소포제가 실리카 타입 또는 왁스 타입임을 특징으로 하는 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 실리카 타입 또는 왁스 타입의 슬립제·소포제는 수지의 인장강도 및 표면 미끄럼 특성을 증가시키며, 수지의 경화시 수축률 및 리본 집합시 적층 공정에서의 표면 마찰을 감소시킴으로써, 리본의 벤딩 현상으로부터 발생하는 광 손실을 최소화시킬 수 있다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1 및 비교실시예 1 내지 5에서 제조한 광섬유 리본 코팅용 수지 필름상의 표면 마찰력을 나타내는 그래프이다.
 도 2는 실시예 1 및 비교실시예 1 내지 5에서 제조한 광섬유 리본 코팅용 수지의 인장강도를 나타내는 그래프이다.
 도 3은 실시예 1 및 비교실시예 1 내지 5에서 제조한 광섬유 리본 코팅용 수지의 수축율을 나타내는 그래프이다.
 도 4는 실시예 1 및 비교실시예 1 내지 5에서 제조한 광섬유 리본 코팅용 수지의 점도를 나타내는 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 광중합성 모노머, 광개시제, 및 실리카 타입 또는 왁스 타입의 슬립제, 소포제 등의 첨가제를 포함하며, 인장강도와 표면의 미끄럼 특성이 증가하고, 광 손실을 최소화시킬 수 있는 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물에 관한 것이다. 최근 자외선 경화형 수지를 이용한 코팅 방법은 열경화형 수지를 이용하는 방법에 비하여 반응시간이 짧고, 에너지 효율이 높으며, 경화시 높은 온도를 요구하지 않을 뿐 아니라, 장치 및 설비를 간소화할 수 있는 등 생산성 측면에서 많은 장점을 가지고 있어, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

한편 코팅된 광섬유를 배열하는 방법으로서 리본 공정이 개발되어, 동시에 여러 가지 작업을 수행할 수 있게 되었다. 이러한 리본 공정에 있어서, 종래의 알킬 쇠 타입의 광섬유 리본 코팅용 수지를 사용할 경우에 표면장력이 30 mN/m 이상으로서 자체 표면 슬립(slip)을 나타내기 어려우며, 코팅된 수지가 경화시 수축률이 커지고, 또한 수축되는 힘에 의하여 힘의 방향으로 리본이 굽어지는 벤딩(bending) 현상이 일어나게 된다. 이러한 벤딩은 직진하는 빛에 장애를 유발시켜 광 손실을 발생시킨다. 또한 리본의 코팅 후 슬롯(slot) 공정에서 리본이 적층되는데, 이때 표면에서 마찰이 발생하는 경우에도 벤딩이 생기게 된다.

본 발명자들은 이러한 표면 마찰로 인하여 벤딩이 발생하는 문제점을 해결하기 위하여, 광섬유 리본 코팅용 수지에 실리온 첨가제를 첨가함으로써 미끄럼 특성을 부여하는 기술을 개발하여, 국내특허출원 제 99-45335 호로 출원한 바 있다.

그러나 이 방법은 소량의 첨가제로는 문제점을 해결하기 어렵기 때문에 다량의 실리온 첨가제를 부가하게 되고, 이에 따라 광섬유 코팅 수지의 인장강도, 수축율, 경화속도, 점도 등에 바람직하지 못한 영향을 끼친다. 또한 통상적인 리본 공정에 있어서 표면에 탈크(talc)를 코팅함으로써 미끄럼 특성을 부여하는 방법이 있으나, 이는 추가 공정을 필요로 하는 등 공정이 복잡해지는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명의 목적은 상기 문제점을 해결하기 위하여, 광섬유 리본 코팅용 수지에 소량의 실리카 타입 또는 왁스 타입의 첨가제를 첨가함으로써, 인장강도와 표면 미끄럼 특성이 증가되고, 또한 경화시 수지의 수축률을 최소화시키고, 리본 집합시 적층 공정에서의 표면 마찰을 감소시킴으로써, 리본의 벤딩 현상으로부터 발생하는 광 손실을 최소화시킬 수 있는, 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (A) 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머 50 - 80 중량%, (B) 광중합성 모노머 15 - 50 중량% 및 (C) 광개시제 3 - 15 중량% 및 (D) 실리카 타입 또는 왁스 타입의 슬립제와 소포제중 1종 이상을 각각 0.1 - 5 중량%를 포함하는 광섬유 리본 코팅용 수지조성물을 제공한다.

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

(A) 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(polymerizable urethane acrylate oligomer)

본 발명에 사용되는 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A)는 표면에 미끄럼 특성을 가지며, (i) 폴리올 공중합체, (ii) 폴리이소시아네이트, (iii) 아크릴레이트 알코올, (iv) 우레탄 반응촉매 및 (v) 중합개시제를 포함하는 조성물로부터 합성될 수 있다.

상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A)는 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물의 50 내지 80 중량%의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 50 중량% 미만인 경우에는 수지 조성물의 경화 수축률이 증가하여 마이크로 벤딩에 의한 광 손실이 증가하는 문제점이 있으며, 80 중량%를 초과하는 경우에는 작업 점도가 높아져 작업성에 문제점이 있다.

상기 올리고머(A)를 구성하는 성분들은 다음과 같다.

(i) 폴리올 공중합체

폴리올 공중합체(i)는 분자량이 100 내지 10,000이며, $-CH_2CH_2O-$ 또는 $-CH_2CH(CH_2CH_3)O-$ 의 반복단위를 포함하는 것이 바람직하다.

상기 폴리를 공중합체(i)의 바람직한 예로는 폴리에스테르 폴리올(polyester polyol), 폴리에테르 폴리올(polyether polyol), 폴리카보네이트 폴리올(polycarbonate polyol), 폴리카프로락톤 폴리올(polycaprolactone polyol), 링 개환 테트라하이드로퓨란 프로필렌옥사이드 공중합체(tetrahydrofuran propyleneoxide ring opening copolymer) 등이 있으며, 이 중에서 폴리에스테르 폴리올 또는 링 개환 테트라하이드로퓨란 프로필렌옥사이드 공중합체가 바람직하다. 상기 폴리를 공중합체는 선택적으로 디올 화합물과 함께 혼합하여 사용될 수 있으며, 이때 디올 화합물은 폴리를 공중합체의 함량을 기준으로 약 0.1 내지 5 중량%가 바람직하다. 이러한 디올 화합물은 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 프로필렌 글리콜(propylene glycol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 1,5-펜탄디올(1,5-pentanediol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol), 네오펜틸 글리콜(neopentyl glycol), 1,4-시클로헥산 디메탄올(1,4-cyclohexane dimethanol), 비스페놀-A(bisphenol-A), 비스페놀-F(bisphenol-F) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종이다.

상기 폴리를 공중합체(ii)는 상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A)의 5 내지 30 중량%의 함량으로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 10 내지 15 중량% 포함되는 것이다.

(ii) 폴리아이소시아네이트

상기 폴리아이소시아네이트(ii)의 바람직한 예로는 2,4-톨리렌다이아이소시아네이트(2,4-tolylene diisocyanate), 2,6-톨리렌다이아이소시아네이트, 1,3-크실렌다이아이소시아네이트(1,3-xylenediisocyanate), 1,4-크실렌다이아이소시아네이트, 1,5-나프탈렌다이아이소시아네이트(1,5-naphthalenediisocyanate), 1,6-헥산다이아이소시아네이트(1,6-hexanediisocyanate), 이소포론다이아이소시아네이트(isophoronediiisocyanate; IPDI) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 폴리아이소시아네이트(ii)는 상기 올리고머(A)의 20 내지 40 중량%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

(iii) 아크릴레이트 알코올

아크릴레이트 알코올(iii)은 하나 이상의 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트, 및 히드록시기를 포함하며, 이의 바람직한 예로는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트(2-hydroxyethyl(meth)acrylate), 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트(2-hydroxypropyl(meth)acrylate), 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트(2-hydroxybutyl(meth)acrylate), 2-히드록시에틸아크릴레이트(2-hydroxyethylacrylate), 2-히드록시프로필아크릴레이트(2-hydroxypropylacrylate), 2-히드록시-3-페닐옥시프로필(메타)아크릴레이트(2-hydroxy-3-phenyloxypyl(meth)acrylate), 4-히드록시부틸아크릴레이트(4-hydroxybutylacrylate), 네오펜틸글리코모노(메타)아크릴레이트(neopentylglycomono(meth)acrylate), 4-히드록시시클로헥실(메타)아크릴레이트(4-hydroxycyclohexyl(meth)acrylate), 1,6-헥산디올모노(메타)아크릴레이트(1,6-hexanediolmono(meth)acrylate), 펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트(pentaerythritolpenta(meth)acrylate), 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트(dipentaerythritolpenta(meth)acrylate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 아크릴레이트 알코올(iii)은 상기 올리고머(A)의 20 내지 35 중량%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

(iv) 우레탄 반응촉매

우레탄 반응촉매(iv)는 우레탄 반응중에 소량 첨가되는 촉매로서, 이의 바람직한 예로는 구리 나프타네이트(copper naphthenate), 코발트 나프타네이트(cobalt naphthenate), 아연 나프타네이트(zinc naphthate), n-부틸틴라우레이트(butyltinlaurate), 트리스틸아민(tristhylamine), 2-메틸트리에틸렌디아마이드(methyltriethylenediamide) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 반응촉매(iv)는 상기 올리고머(A)의 0.01 내지 1 중량%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

(v) 중합개시제

중합개시제(v)의 바람직한 예로는 하이드로퀴논(hydroquinone), 하이드로퀴논모노메틸에테르(hydroquinonmonomethylether), 파라-벤조퀴논(para-benzoquinone), 페노티아진(phenotiazine) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 올리고머(A)의 0.01 내지 1 중량%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A)는 각각의 성분들로부터 다음과 같이 합성될 수 있다:

폴리올 공중합체와 선택적으로 디올 화합물, 및 중합개시제를 반응기에 넣은 후 760 mmHg 이상으로 30분간 감압하고, 수분과 이소시아네이트와의 부반응을 방지하기 위하여 수분을 제거한다. 수분이 제거된 상기 혼합물을 40 내지 65 °C의 온도로 유지시킨 후, 폴리아이소시아네이트를 가하여 200 내지 300 rpm으로 교반하면서, 사용되는 총 촉매의 1/3 가량을 첨가한다. 이때 발열이 심하므로 주의하여야 한다. 발열 종료 후 온도를 50 내지 75 °C로 유지하면서 IR 상에 -OH 피크가 소멸될 때까지 반응시킨다. 반응시간은 2 내지 3시간 정도이다. 상기 반응 종료 후 아크릴레이트 알코올을 가해 준다. 이때도 역시 발열이 심하므로 주의가 필요하다. 상기 발열 종료 후 60 내지 80 °C로 승온하고, 나머지 촉매를 가하여 IR 상에 -NCO 피크가 소멸될 때까지 반응시켜 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A)를 수득한다.

(B) 광중합성 모노머

본 발명에서 사용되는 광중합성 모노머(B)는 분자 구조내에 하나 이상의 아크릴레이트기, 메타아크릴레이트기 또는 비닐기를 갖는다. 상기 모노머(B)는 고분자 구조를 갖는 상기 올리고머(A)와의 작업 정도를 맞추기 위하여 저분자량의 모노머가 바람직하며, 필름상에서 높은 인장강도를 가지면서 낮은 경화수축률을 갖는 것이 바람직하다. 이의 바람직한 예로는 페녹시에틸아크릴레이트(phenoxyethylacrylate), 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트(phenoxydiethylene-glycolacrylate), 페녹시테트라에틸렌글리콜아크릴레이트(phenoxytetraethylene-glycolacrylate), 페녹시헥사에틸렌글리콜아크릴레이트(phenoxyhexaethylene-glycolacrylate), 이소보닐아크릴레이트(isobornylacrylate; IB OA), 이소보닐메타아크릴레이트(isobornylmethacrylate), N-비닐피롤리돈(N-vinylpyrrolidone; N-VP), 비스페놀 에톡실레이트 디아크릴레이트(bisphenol ethoxylate diacrylate), 에톡실레이트 페놀 모노아크릴레이트(ethoxylate

phenol monoacrylate), 폴리에틸렌글리콜 200 디아크릴레이트(polyethyleneglycol 200 diacrylate), 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트(tripropylene glycol diacrylate), 트리메틸프로판 트리아크릴레이트(trimethylpropane triacrylate; TMPTA), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethyleneglycol diacrylate), 에틸렌옥사이드 부가형 트리 에틸프로판트리아 크릴레이트(ethyleneoxide-addition triethylolpropanetri acrylate; Eo-TMPTA), 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트(pentaerythritol tetraacrylate; PETA), 1,4-부탄디올 디아크릴레이트(1,4-butanediol diacrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexanediol diacrylate), 에톡실레이트 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트(ethoxylated pentaerythritol tetraacrylate), 2-페녹시에틸 아크릴레이트(2-phenoxyethyl acrylate), 에톡실레이트 비스페놀 A 디아크릴레이트(ethoxylated bisphenol A diacrylate), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

상기 광중합성 모노머(B)는 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물의 15 내지 50 중량%를 차지하는 것이 바람직하다. 15 중량% 미만일 경우에는 고 점도의 상기 올리고머 합성물(A)을 작업 점도인 5,000 내지 8,000 cps(25°C)까지 희석시키는 것이 어려우며, 50 중량%를 초과하는 경우에는 경화시 필름의 경화수축률이 커져서 벤딩에 의한 광 손실의 문제점이 있다.

(C) 광개시제

본 발명에서 사용되는 광개시제(C)는 광섬유 코팅이 300 m/min 이상의 빠른 라인 속도를 유지하며 이루어지므로, 수지 자체의 빠른 경화속도를 유지하기 위하여 첨가한다. 상기 광개시제(C)는 자외선 에너지를 받아 자유 라디칼을 형성하고 수지 내의 이중 결합을 공격하여 중합을 유도한다. 이의 바람직한 예로는 상업적으로 수득가능한 Irgacure#184(히드록시시클로헥실페닐케톤(hydroxycyclohexyl-phenylketone)), Irgacure#907(2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모폴리노-프로판-1-온(2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propan-1-on)), Irgacure#500, Irgacure#651, Darocure#1173(2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one)), Darocure#116, CGI#1800 및 CGI#1700으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 광개시제(C)는 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물의 3 내지 15 중량%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

(D) 슬립제 및/또는 소포제

본 발명에서 사용되는 슬립제·소포제는 실리카 타입 또는 왁스 타입의 첨가제가 바람직하다. 이들은 특히 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물의 표면 미끄럼 특성을 부여하는데 매우 효과적이며, 각각 전체 수지 조성물의 0.1 내지 5 중량%의 범위로 사용되는 것이 바람직하다.

종래 기술에서와 같이 실리콘 타입의 첨가제를 사용하는 경우에, 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물의 표면 마찰력으로 인한 문제점들을 해결하기 위하여 다량을 첨가해야 하며, 이로 인해 상기 수지 조성물의 인장강도, 수축율, 경화속도, 점도 등에 나쁜 영향을 준다.

상기 슬립제의 바람직한 예로는, 상업적으로 수득가능한 PP1362D(폴리프로필렌 왁스타입), CP1481SF(폴리프로필렌 왁스타입), CP1481F(폴리에틸렌 왁스타입), PE1500F(폴리에틸렌 왁스타입), PEW1555(폴리에틸렌 왁스타입), PE1544F(폴리에틸렌 왁스타입), TF1778(폴리에틸렌 왁스타입), TF1780(폴리에틸렌 왁스타입), TF1830(폴리에틸렌 왁스타입), TFW1765(폴리에틸렌 왁스타입), D2S(지방산 아마이드 왁스타입), E2S(지방산 에스테르 아마이드 왁스타입), A1601(지방산 아마이드 왁스타입), HM 1666(폴리카복실산 아마이드 왁스타입) (이상 제조원: 랑거 컴파니(Langer Co)) 등의 왁스 타입; SYLOID63, SYLOID65, SYLOID66, SYLOID72, SYLOID74, SYLOID79, SYLOID404, SYLOID620, SYLOID308, SYLOID978, SYLOID160, SYLOID161, SYLOID162, SYLOID800, SYLOID810, SYLOID150, SYLOID244, SYLOID266, SYLOID255 (이상 제조원: 그레이스(Grace)) 등의 실리카 타입; 및 HK125, HK400, OK 412, OK412LC, OK520, OK607, TS100, TT600 (이상 제조원: 테구사(Degussa)) 등의 실리카 또는 왁스 타입이 있다.

상기 소포제의 바람직한 예로는 상업적으로 수득가능한 BYK-011, BYK-019, BYK-020, BYK-021, BYK-022, BYK-023, BYK-024, BYK-025, BYK-026, BYK-027, BYK-028, BYK-045, BYK-055, BYK-057, BYK-066 등이 있다.

상기 실리카 또는 왁스 타입의 슬립제·소포제는 분산제와 함께 사용되는 것이 바람직하다. 상기 분산제의 바람직한 예로는, 상업적으로 수득가능한 BYK-151, BYK-154, BYK-220S, BYK-P104, BYK-P104S, BYK-P105, Anti-Terra-203, Anti-Terra-204, Anti-Terra-205, Anti-Terra-206, Anti-Terra-U, Anti-Terra-U80, Bykumen, Disperbyk, Disperbyk-101, Disperbyk-103, Disperbyk-107, Disperbyk-108, Disperbyk-110, Disperbyk-111, Disperbyk-115, Disperbyk-116, Disperbyk-130, Disperbyk-140, Disperbyk-160, Disperbyk-161, Disperbyk-162, Disperbyk-163, Disperbyk-164, Disperbyk-166, Disperbyk-167, Disperbyk-169, Disperbyk-170, Disperbyk-171, Disperbyk-174, Disperbyk-180, Disperbyk-181, Disperbyk-182, Disperbyk-183, Disperbyk-184, Disperbyk-185, Disperbyk-190, Lactimon, Lactimon-WS) (이상 제조원: BYK-Chemie) 등이 있다. 상기 분산제 수지조성물의 0.1 내지 5 중량%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 수지 조성물은 형성된 필름이 산화로 인해 부식되어 물성이 저하되는 것을 방지하기 위해 산화방지제를 더 포함할 수 있다. 상기 산화방지제는 통상적으로 페놀계 첨가제가 주로 사용되며, 이의 바람직한 예로는, 상업적으로 수득가능한 Irganox 1010(테트라키스[메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시하이드로시나메이트)]메탄(tetrakis[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinamate)]methane), Irganox1035(티오디에틸렌 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시하이드로시나메이트))(thiodiethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinamate))), Irganox1076(옥타데실 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시하이드로시나메이트(octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinamate)) (이상 제조원: 시바게이지(Cibageigy)) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 산화방지제는 수지조성물의 0.1 내지 5 중량%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

본 발명의 광섬유 리본 코팅용 수지를 제조하는 방법은 다음과 같다:

광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A), 광중합성 모노머(B), 광개시제(C), 및 슬립제 및/또는 소포제(D)를 비롯하여, 분산제, 산화방지제 등의 첨가제를 반응기에 부가하고, 15 내지 50℃의 온도, 60% 이하의 습도에서 분산 임펠러를 사용하여 1000rpm 이상의 균일한 속도로 교반하면서 반응시킨다. 반응 온도가 15℃ 미만일 경우에는 올리고머(A)의 점도가 상승하여 공정상의 문제점이 발생하고, 온도가 50℃를 초과할 경우에는 광개시제(C)가 라디칼을 형성하여 경화반응을 일으킨다. 반응 습도가 60%를 초과할 경우에는 생성된 수지 조성물이 이어지는 코팅 공정중에 기포를 발생시키고, 미반응 물질이 공기중의 수분과 반응하는 부반응이 발생하는 문제점을 갖는다. 또한 교반 속도가 1,000 rpm 미만이면 배합이 잘 이루어지지 않을 수 있다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

우레탄 아크릴레이트 올리고머의 제조

제조 1

2L 플라스크에 다이올 타입인 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1,000)(제조원: BASF Corporation) 885.5g, 메틸프로필렌 다이올(분자량 90)(제조원: 알드리치(Aldrich)) 48.8 g, 및 이소포론다이이소시아네이트(IPDI)(제조원: 라이온켄 케미칼 캄파니(Lyondell chemical company)) 634.5 g를 혼합한 후, 40 내지 50 ℃로 온도를 증가시키면서 n-부틸티라우레이트(DBTL)(제조원: 송원산업) 1 g을 첨가하였다. 발열이 끝난 후 온도를 50 내지 70 ℃로 유지하여 -OH 피크가 소멸할 때까지 반응시켰다. IR 상에 -OH 피크가 완전히 소멸되면 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMEA)(제조원: 이스트만(eastman)) 2.25 g, 2-하이드록시프로필아크릴레이트(2-HPA)(제조원: 니폰 쇼쿠바이(Nippon Shokubai)) 427 g를 첨가하였다. 발열이 종료되면, DBTL 2 g을 첨가하고 온도를 60 내지 75 ℃로 유지하면서 IR 상의 -NCO 피크가 완전히 소멸될 때까지 반응시켜, 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 제조하였다.

제조 2

2L 플라스크에 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 3000)(제조원: BASF Corporation) 1278.02g 및 이소포론다이이소시아네이트(IPDI)(제조원: 라이온켄 케미칼 캄파니) 189.4 g를 혼합한 후, n-부틸티라우레이트(DBTL)(제조원: 송원산업) 0.8 g을 첨가하면서 실시예 1과 동일하게 반응시켰다. 이어서 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMEA) 2.20 g, 2-하이드록시프로필아크릴레이트(2-HPA) 127.38 g를 첨가하고 실시예 1과 동일하게 반응시켜 올리고머를 제조하였으며, 이때 DBTL 1.5 g을 첨가하였다.

제조 3

2L 플라스크에 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1,000)(제조원: BASF Corporation) 352.32 g, 폴리 카프락톤 폴리에스터(분자량 540)(상품명: TONE-0305) 285.38 g 및 이소포론다이이소시아네이트(IPDI)(제조원: 라이온켄 케미칼 캄파니) 636.34 g를 혼합한 후, n-부틸티라우레이트(DBTL)(제조원: 송원산업) 0.8 g을 첨가하면서 실시예 1과 동일하게 반응시켰다. 이어서 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMEA) 2.25 g, 2-하이드록시프로필아크릴레이트(2-HPA) 520.98 g를 첨가하고 실시예 1과 동일하게 반응시켜 올리고머를 제조하였으며, 이때 DBTL 1.7 g을 첨가하였다.

제조 4

2L 플라스크에 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1000)(제조원: BASF Corporation) 860.5 g, 메틸프로필렌 다이올(분자량 90)(제조원: 알드리치) 57.2 g 및 2,4-톨렌 다이이소시아네이트 674.5 g를 혼합한 후, n-부틸티라우레이트(DBTL)(제조원: 송원산업) 1 g을 첨가하면서 실시예 1과 동일하게 반응시켰다. 이어서 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMEA) 2.15 g, 2-하이드록시프로필아크릴레이트(2-HPA) 450 g를 첨가하고 실시예 1과 동일하게 반응시켜 올리고머를 제조하였으며, 이때 DBTL 2 g을 첨가하였다.

제조 5

2L 플라스크에 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1000)(제조원: BASF Corporation) 855.5 g, 메틸프로필렌 다이올(분자량 90)을 48.8 g 및 1,5-나프탈렌 다이이소시아네이트(제조원: 알드리치) 630.5 g를 혼합한 후, n-부틸티라우레이트(DBTL)(제조원: 송원산업) 1 g을 첨가하면서 실시예 1과 동일하게 반응시켰다. 이어서 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMEA) 2.25 g, 2-하이드록시프로필아크릴레이트(2-HPA) 427 g를 첨가하고 실시예 1과 동일하게 반응시켜 올리고머를 제조하였으며, 이때 DBTL 2 g을 첨가하였다.

제조 6

2L 플라스크에 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1000)(제조원: BASF Corporation) 885.5 g, 메틸프로필렌 다이올(분자량 90)(제조원: 알드리치)을 48.8 g 및 이소포론다이이소시아네이트(IPDI)(제조원: 라이온켄 케미칼 캄파니) 634.5 g를 혼합한 후, n-부틸티라우레이트(DBTL)(제조원: 송원산업) 1 g을 첨가하면서 실시예 1과 동일하게 반응시켰다. 이어서 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMEA) 2.25 g, 2-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트 447.6 g를 첨가하고 실시예 1과 동일하게 반응시켜 올리고머를 제조하였으며, 이때 DBTL 2 g을 첨가하였다.

제조 7

반응촉매로서 n-부틸티라우레이트(DBTL) 대신에 2-메틸트리에틸렌 디아마이드(제조원: 송원산업)를 단계별로 각각 0.5 g, 1.5 g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 올리고머를 제조하였다.

광섬유 리본 코팅용 수지 조성물의 제조

실시예 1

상기 제조 1에서 제조한 올리고머 73 중량%, 이소보닐아크릴레이트 10 중량%, N-비닐피롤리돈 7 중량%, 광개시제 3.7 중량%, 및 첨가제로서 PE1500F 0.5 중량%, Anti-Terra-206 0.5 중량% 및 Irganox 1010 1 중량%를 혼합하여 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물을 제조하였다.

실시예 2

첨가제로서 TS100 0.5 중량%, BYK-220S 0.5 중량% 및 Irganox 1010 1 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물을 제조하였다.

실시예 3

첨가제로서 OK607 0.5 중량%, BYK-P104S 0.5 중량% 및 Irganox 1010 1 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물을 제조하였다.

실시예 4

첨가제로서 OK607 0.5 중량%, BYK-P104S 0.5 중량%, BYK-011 1 중량% 및 Irganox 1010 1 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물을 제조하였다.

실시예 5

첨가제로서 HK450(제조원: 다구사(dagussa)) 0.5 중량%, Disperbyk-115 0.5 중량% 및 Irganox 1010 1 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물을 제조하였다.

실시예 6

첨가제로서 aerosil 200(제조원: 다구사) 0.5 중량%, BYK-220S 0.5 중량% 및 Irganox 1010 1 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물을 제조하였다.

실시예 7

첨가제로서 aerosil 300(제조원: 다구사) 0.5 중량%, BYK-220S 0.5 중량% 및 Irganox 1010 1 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물을 제조하였다.

실시예 8 내지 14

제조 2에서 제조한 올리고머를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1 내지 7과 동일한 방법으로 각각의 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물을 제조하였다.

실시예 15 내지 21

제조 3에서 제조한 올리고머를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 7과 동일한 방법으로 각각의 광섬유 리본 코팅용 수지를 제조하였다.

실시예 22 내지 28

제조 4에서 제조한 올리고머를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 7과 동일한 방법으로 각각의 광섬유 리본 코팅용 수지를 제조하였다.

실시예 29 내지 35

제조 5에서 제조한 올리고머를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 7과 동일한 방법으로 각각의 광섬유 리본 코팅용 수지를 제조하였다.

실시예 36 내지 42

제조 6에서 제조한 올리고머를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 7과 동일한 방법으로 각각의 광섬유 리본 코팅용 수지를 제조하였다.

실시예 43 내지 49

제조 7에서 제조한 올리고머를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 7과 동일한 방법으로 각각의 광섬유 리본 코팅용 수지를 제조하였다.

비교실시예 1

첨가제로서 실리카 및 왁스 타입 대신에 실리콘 타입 첨가제를 사용하였으며, 첨가제로서 Tago 440 1.5 중량%, Rad 2100 1.5 중량%, Rad 2600 3.5 중량% 및 Irganox 1010 1 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 광섬유 리본 코팅용 수지를 제조하였다.

비교실시예 2

첨가제로서 Tago 440 1.5 중량%, Rad 2100 1.5 중량%, Rad 2600 3.0 중량% 및 Irganox 1010 1 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 광섬유 리본 코팅용 수지를 제조하였다.

비교실시예 3

첨가제로서 Rad 2100 3.0 중량%, Rad 2600 3.0 중량% 및 Irganox 1010 1 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 광섬유 리본 코팅용 수지를 제조하였다.

비교실시예 4

첨가제로서 Tago 440 0.5 중량%, Rad 2100 0.5 중량%, Rad 2600 0.5 중량% 및 Irganox 1010 1 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 광섬유 리본 코팅용 수지를 제조하였다.

비교실시예 5

첨가제를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 광섬유 리본 코팅용 수지를 제조하였다.

실험 1: 표면 특성 테스트

상기 실시예 1, 9, 17, 25, 33 및 41에서 제조한 광섬유 리본 코팅용 수지와 비교실시예 1 내지 5에서 제조한 광섬유 리본 코팅용 수지의 표면 특성을 비교하기 위하여, 필름상의 표면 마찰력을 측정하여 그 결과를 표 1 및 도 1에 나타내었다. 마찰력은 인장강도 측정기(인스트론사의 Instron 4443)를 이용하여 500 g의 추를 수평으로 당길 때 발생하는 힘으로 측정하였다.

[표 1]

| | 실시예 | | | | | | 비교실시예 | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 9 | 17 | 25 | 33 | 41 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 표면마찰력 (kgf) | 0.058 | 0.165 | 0.152 | 0.133 | 0.136 | 0.236 | 0.152 | 0.212 | 0.337 | 0.987 | 2.472 |

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 비교예 5에서 제조된 수지 조성물과 같이 첨가제를 하나도 첨가하지 않은 경우에는 첨가제를 포함하는 수지 필름에 비해 표면 마찰력 값이 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 같은 함량의 첨가제를 사용한 경우에는, 실리콘 타입의 첨가제로 제조한 비교예 4의 수지 필름은 실리카, 왁스 타입의 첨가제로 제조한 실시예 1, 9, 17, 25, 33 및 41의 수지 필름의 표면 마찰력에 비해 크게 증가한 것을 알 수 있다. 또한 첨가제의 함량을 많이 사용한 경우 (비교예 1, 2 및 3)에는 실시예의 수지 필름에 비해 높은 표면 마찰력을 보였다. 이는 종래에 사용되던 실리콘 타입의 첨가제에 비해 비교적 소량의 실리카, 왁스 타입의 첨가제를 사용함으로써 보다 우수한 표면 마찰력을 획득할 수 있으며, 과량의 첨가제 사용시 발생하는 인장강도 저하, 경화속도, 점도 등의 문제점들을 해결할 수 있음을 보여주는 것이다.

실험 2: 인장강도 테스트

실시예 및 비교실시예에서 제조한 광섬유 리본 코팅용 수지의 인장 강도는 ASTM D-638에 의거하여, 완전 경화된 필름을 인장강도 측정기(인스트론사의 Instron 4443)를 사용하여 상온에서 측정하고, 그 결과를 표 2 및 도 2에 나타내었다.

[표 2]

| | 실시예 | | | | | | 비교실시예 | | | | |
|----------------------------|-----|----|----|----|----|----|-------|------|------|------|----|
| | 1 | 9 | 17 | 25 | 33 | 41 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 인장강도 (kg/mm ²) | 50 | 20 | 80 | 62 | 63 | 60 | 42.2 | 43.0 | 43.1 | 49.5 | 50 |

상기 표 2에서 보는 바와 같이, 실리콘 타입의 첨가제를 함유하는 비교실시예 1 내지 4의 수지 조성물은 첨가제를 함유하지 않은 비교실시예 5의 수지보다도 인장강도가 최고 20 % 가까이 저하되지만, 실리카 타입이나 왁스타입의 첨가제를 사용할 경우에는 인장강도가 거의 변함 없이 유지됨을 알 수 있다.

실험 3: 수축율 테스트

실시예 및 비교실시예에서 제조한 광섬유 리본 코팅용 수지의 수축율은 ASTM D-792에 의거하여, 상온에서 측정하고, 그 결과를 표 3 및 도 3에 나타내었다.

[표 3]

| | 실시예 | | | | | | 비교실시예 | | | | |
|---------|------|-----|----|----|------|------|-------|------|------|------|------|
| | 1 | 9 | 17 | 25 | 33 | 41 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 수축율 (%) | 10.5 | 5.5 | 14 | 12 | 12.2 | 11.6 | 10.0 | 10.2 | 10.2 | 10.4 | 10.5 |

상기 표 3에서 보는 바와 같이, 인장강도가 클수록 대체적으로 경화 수축률이 증가하며, 첨가제의 함량에 따른 변화는 미세함을 알 수 있다.

실험 4: 점도 테스트

실시예 및 비교실시예에서 제조한 광섬유 리본 코팅용 수지의 점도는 ASTM D-2196에 의거하여, 상온에서 측정하고, 그 결과를 표 4 및 도 4에 나타내었다.

[표 4]

| | 실시예 | | | | | | 비교실시예 | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 9 | 17 | 25 | 33 | 41 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 점도(Cps) | 11000 | 16000 | 12000 | 11500 | 12000 | 10000 | 12500 | 12000 | 12200 | 11500 | 11000 |

청구항 9.

제1항에 있어서,

상기 광중합성 모노머(B)가 하나 이상의 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기 또는 비닐기를 가지며, 페녹시에틸아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 페녹시테트라에틸렌글리콜아크릴레이트, 페녹시헥사에틸렌글리콜아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 이소보닐메타아크릴레이트, N-비닐피롤리돈, 비스페놀 에폭시레이트 디아크릴레이트, 에폭시레이트 페놀 모노아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 200 디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸프로판 트리아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가형 트리에틸프로판트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 에폭시레이트 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 에폭시레이트 비스페놀 A 디아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는, 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서,

상기 광개시제(C)가 Irgacure#184, Irgacure#907, Irgacure#500, Irgacure#651, Darocure#1173, Darocure#116, CGI#1800 및 CGI#1700으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는, 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서,

상기 슬럽제가 PP1362D, CP1481SF, CP1481F, PE1500F, PEW1555, PE1544F, TF1778, TF1780, TF1830, TFW1765, D2S, E2S, A1601, HM 1666, SYLOID63, SYLOID65, SYLOID66, SYLOID72, SYLOID74, SYLOID79, SYLOID404, SYLOID620, SYLOID308, SYLOID978, SYLOID160, SYLOID161, SYLOID162, SYLOID800, SYLOID810, SYLOID150, SYLOID244, SYLOID266, SYLOID255, HK125, HK400, OK412, OK412LC, OK520, OK607, TS100 및 TT600으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는, 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물.

청구항 12.

제1항에 있어서,

상기 소포제가 BYK-011, BYK-019, BYK-020, BYK-021, BYK-022, BYK-023, BYK-024, BYK-025, BYK-026, BYK-027, BYK-028, BYK-045, BYK-055, BYK-057 및 BYK-066으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는, 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물.

청구항 13.

제1항에 있어서,

분산제 0.1 내지 5 중량%를 더 포함하며, 상기 분산제는 BYK-151, BYK-154, BYK-220S, BYK-P104, BYK-P104S, BYK-P105, Anti-Terra-203, Anti-Terra-204, Anti-Terra-205, Anti-Terra-206, Anti-Terra-U, Anti-Terra-U80, Bykumen, Disperbyk, Disperbyk-101, Disperbyk-103, Disperbyk-107, Disperbyk-108, Disperbyk-110, Disperbyk-111, Disperbyk-115, Disperbyk-116, Disperbyk-130, Disperbyk-140, Disperbyk-160, Disperbyk-161, Disperbyk-162, Disperbyk-163, Disperbyk-164, Disperbyk-166, Disperbyk-167, Disperbyk-169, Disperbyk-170, Disperbyk-171, Disperbyk-174, Disperbyk-180, Disperbyk-181, Disperbyk-182, Disperbyk-183, Disperbyk-184, Disperbyk-185, Disperbyk-190, Lactimon 및 Lactimon-WS으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는, 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물.

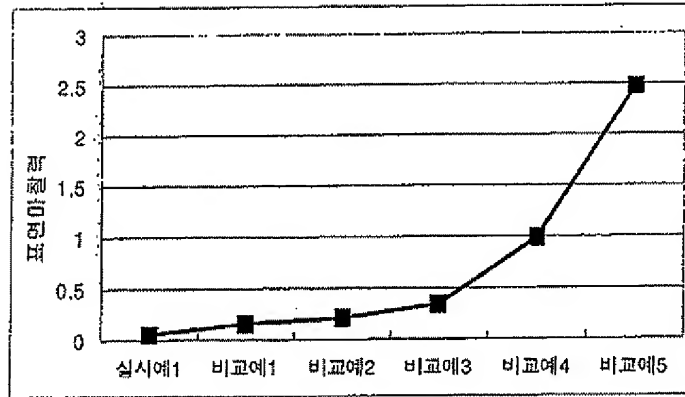
청구항 14.

제1항에 있어서,

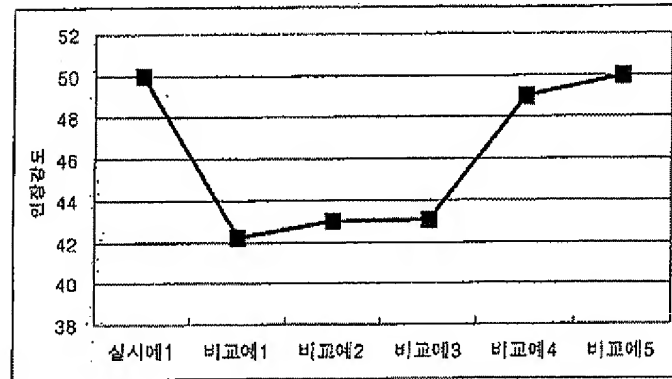
산화방지제 0.1 내지 5 중량%를 더 포함하며, 상기 산화방지제는 Irganox 1010, Irganox1035, Irganox1076 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는, 광섬유 리본 코팅용 수지 조성물.

도면

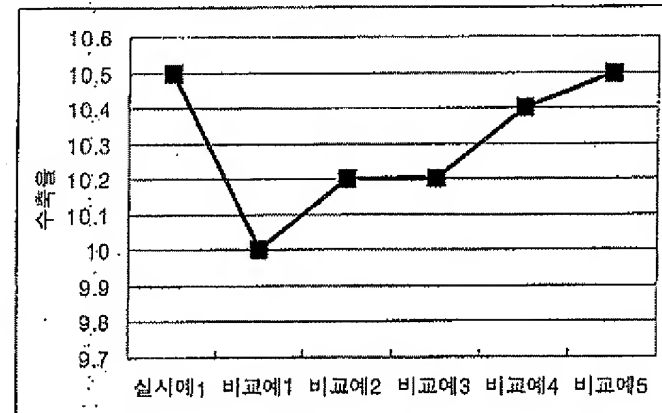
도면1



도면2



도면3



도면4

